

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-276564

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B32B 27/36

(21)Application number : 06-067284

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.04.1994

(72)Inventor : KIMURA MASAHIRO

IMAI SHIRO

TSUNASHIMA KENJI

(54) POLYMER MULTILAYER -COATED METALLIC LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metallic laminate that is superior in impact resistance and taste characteristics, still keeps its superior impact resistance especially even after it is subjected to retorting, baking, or other thermal treatment, and can be suitably used for a metallic can produced by molding.

CONSTITUTION: A metallic laminate is formed by coating a base with a layer (I) formed by compounding a polyester A mainly composed of ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate having a melting point of 140-245° C with an olefin polymer in a weight ratio of 60:40 I 97:3 and a layer (II) made of a polyester B mainly composed of ethylene terephthalate having a melting point of 220-265° C by extrusion laminating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-276564

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08 27/36	1 0 4 A	7148-4F 7421-4F		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-67284

(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 木村 将弘

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 今井 史朗

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 ポリマ多層被覆金属積層体

(57) 【要約】

【構成】融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60:40～97:3の割合で配合されてなる(I)層と、融点220～265℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる(II)層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ多層被覆金属積層体。

【効果】本発明のポリマ多層被覆金属積層体は耐衝撃性、味特性に優れており、特に空焼き、レトルトなどの熱処理後も優れた耐衝撃性を有しており、成形加工によって製造される金属缶に好適に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60：40～97：3の割合で配合されてなる

(I)層と、融点220～265℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる

(II)層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項2】 ポリエステル成分のカルボキシル末端基量が35当量／トン以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項3】 ポリエステル成分のジエチレングリコール成分量が0.01～1.5重量％であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項4】 ポリエステル成分のアセトアルデヒド量が30ppm以下であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項5】 ポリエステル成分の極限粘度 $[\eta]$ が0.7以上であることを特徴とする請求項1～請求項4いずれかに記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリマ多層被覆金属積層体に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性に優れ、成形加工によって製造される金属缶に好適なポリマ多層被覆金属積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にポリマを押出ラミネートする方法がある。そして、ポリマラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、ポリマラミネート金属板には次のような特性が要求される。

【0004】(1)成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。

【0005】(2)金属缶に対する衝撃によって、ポリマが金属板から剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。

【0006】(3)缶の内容物の香り成分がポリマに吸

着したり、ポリマからの溶出成分などの臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと（以下味特性という）。

【0007】これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、例えば特開昭51-17988号公報には結晶化度20%以下のポリエチレンテレフタレート系重合体を押出ラミネートした金属体、特開昭51-148755号公報にはポリメチレンテレフタレート系重合体を200～350℃に加熱した金属体上に押出ラミネートした金属体、特公平2-9935号公報には200℃未満に加熱された金属体上に多層のポリエステルを押出ラミネートした金属体等が開示されている。しかしながら、これらの提案は上述のような多岐にわたる要求特性を総合的に満足できるものではなく、特に耐衝撃性、味特性を両立する点に対しては十分に満足できるレベルにあるとは言えなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解消することにより、成形性、耐衝撃性、味特性に優れ、特に耐衝撃性、味特性の両立に優れ成形加工によって製造される金属缶に好適なポリマ多層被覆金属積層体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60：40～97：3の割合で配合されてなる(I)層と、融点220～265℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる(II)層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ多層被覆金属積層体によって達成することができる。

【0010】本発明は、特定の融点を有するポリエステルを積層し、低融点のポリエステルに適量のオレフィン系ポリマを混合することにより、金属に押出ラミネート後、成形し製缶された際、製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性が得られることを見いだしたものである。その効果は耐衝撃性、味特性の両立だけでなく耐衝撃性を飛躍的に向上できる点で従来技術に比べて非常に効果が高いものである。

【0011】本発明におけるエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、ポリエステル成分の50モル%以上がエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートであるポリエステルのいい、好ましくは60モル%以上がエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートであるポリエステルのいう。

【0012】ここで、ポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、上記以外のジ

カルボン酸成分、例えばナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の中から任意に選ばれるジカルボン酸成分を共重合してもよい。一方、グリコール成分としてはエチレングリコール以外の成分として、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等を共重合してもよく、グリコール成分のうちブタンジオールは耐衝撃性向上の点から好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0013】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0014】本発明で使用されるポリエステルAとしては、融点として140～245℃であることが耐熱性、金属板との十分な接着性の点、さらにオレフィン系ポリマと混合する際にオレフィン系ポリマの分解を抑制する点が必要である。好ましくは、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール/イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートなどの共重合ポリエステル、及び該ポリエステルにジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレングリコールを共重合したポリエステルなどが挙げられる。

【0015】ポリエステルAと混合されるオレフィン系ポリマは、特に限定されないが、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのオレフィン-ビニルアルコール共重合体、非晶ポリオレフィンなどが挙げられる。特にエチレン-ビニルアルコール共重合体、非晶ポリオレフィンはレトルト処理後の耐衝撃性に優れるので好ましい。

【0016】ここで、オレフィン-ビニルアルコール共重合体とは、一般にオレフィンと酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体をケン化して得られる共重合体であり、特にオレフィン含有量が10～60モル%、特に20～50モル%のオレフィン-ビニルアルコール共重合体が耐衝撃性を大きく向上させる上で好適である。また、ケン化度が90%以上のものが熱安定性の点で好ま

しい。

【0017】ここで、非晶ポリオレフィンとは、一般には熱測定で結晶融点が観測されにくいものであり、本発明でいう非晶ポリオレフィンの代表的なものとしてはジシクロペンタジエンの水素化物、ジシクロペンタジエンとエチレンとの共重合体の水素化物、ジシクロペンタジエンの反応生成物とエチレンとの共重合体の水素化物およびノルボルネン系重合体から選ばれた1種以上のものをいう。

【0018】オレフィン系ポリマは、ポリエステルAとの溶融押出性の点で210℃、2160g荷重でのメルトインデックスが0.1～50g/10分であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～30g/10分、特に好ましくは1～20g/10分である。

【0019】また、ポリエステルAとオレフィン系ポリマの混合層に公知の相溶化剤を添加し相溶性を改善すると耐衝撃性が改善されるので好ましい。

【0020】本発明において、耐衝撃性、味特性を良好に両立する点でポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60:40～97:3の割合で配合されてなる

(I)層を有することが必要である。さらに好ましくはポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で70:30～95:5、より好ましくはポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で75:25～92:8である。このようにポリエステルAに柔軟性、粘弾性に優れると考えられるオレフィン系ポリマを含有させることにより耐衝撃性が大きく向上する。

【0021】一方、製缶工程での耐傷性、缶内容物の香料成分の非吸着性を考慮すると前記フィルムに加えて、融点が220～265℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる(II)層を積層することが好ましい。融点が220℃未満であると缶の耐熱性が不十分であり好ましくない。ここで、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは70モル%以上、好ましくは80モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルをいう。

【0022】さらに、ポリエステルAとポリエステルBの融点差が好ましくは35℃以下、さらに好ましくは30℃以下、より好ましくは25℃以下であると製缶工程で受ける熱履歴時に(I)層と(II)層の熱伸縮挙動差が小さくなり、加工性が向上するので好ましい。

【0023】本発明において(I)層を形成するポリマの熱安定性、味特性の点でポリエステル成分のカルボキシル末端基量が35当量/トン以下であることが好ましい。より好ましくはカルボキシル末端基量が30当量/トン以下である。具体的には、固相重合、カルボジイミド、オキサゾリンなどの公知の末端封鎖剤などによりカルボキシル末端基量を所定量まで低減させる方法は好ましく行うことができる。

【0024】一方、表面処理などにより(I)層の表層

部においてカルボキシル末端基量を多くすることは接着性を向上させる上で好ましい。

【0025】本発明におけるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01～1.5重量%、さらに好ましくは0.01～1.0重量%、より好ましくは0.01～0.6重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性を維持する上で望ましい。このことは、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001～1重量%添加してもよい。

【0026】ジエチレングリコール成分を0.01未満とすることは重合工程が煩雑となり、コストの面で好ましくなく、1.5重量%を超えると製缶工程での熱履歴によりポリエステルの劣化が生じフィルムの耐衝撃性を大きく悪化し好ましくない。ジエチレングリコールは一般にポリエステル製造の際に副生するが、その量を減少させるには、重合時間を短縮したり、重合触媒として使用されるアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの量を限定する方法、液相重合と固相重合を組み合わせる方法、アルカリ金属成分を含有させる方法などが挙げられるが方法としては特に限定されない。

【0027】また、味特性を良好にする上で、ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、より好ましくは20ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が30ppmを超えると味特性に劣る。ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルの重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して熔融押出する方法、ポリエステルの熔融押出の際に押出温度を融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間で押出す方法等を挙げることができる。

【0028】また、本発明において特に耐衝撃性、味特性を良好にするためには、好ましくはポリエステルの極限粘度 $[\eta]$ が0.7以上、さらに好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.75以上であると、ポリマ分子鎖の絡み合い密度が高まるためと考えられるが耐衝撃性、味特性をさらに向上させることができるので好ましい。

【0029】本発明のポリマ多層被覆金属積層体が飲料、食缶用途に使用される場合、ポリエステルは、味特性の点でゲルマニウム元素を1～500ppm含有することが好ましく、さらに好ましくは5～300ppm、より好ましくは10～100ppmである。ゲルマニウ

ム元素量が1ppm未満であると味特性向上の効果が十分でなく、また500ppmを超えると、ポリエステル中に異物が発生し耐衝撃性が悪化したり、味特性を悪化してしまう。本発明のポリエステルは、ポリエステル中にゲルマニウム元素の前記特定量を含有させることにより味特性をさらに向上させることができる。ゲルマニウム元素をポリエステルに含有させる方法は従来公知の任意の方法を採用することができ特に限定されないが、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてゲルマニウム化合物を添加することが好ましい。このような方法としては例えば、ゲルマニウム化合物の粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を挙げることができる。ゲルマニウム化合物としては、例えば二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレート、ゲルマニウムβ-ナフトレート等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を挙げることができる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0030】また、本発明のポリエステルは味特性の点からポリエステル中のオリゴマの含有量を0.8重量%以下とすることが好ましく、さらには0.7重量%以下、特には0.6重量%以下とすることが好ましい。共重合ポリエステル中のオリゴマの含有量が0.8重量%を超えると味特性に劣り好ましくない。ポリエステル中のオリゴマの含有量を0.8重量%以下とする方法は特に限定されるものではないが、上述の共重合ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を減少させる方法と同様の方法等を採用することで達成できる。

【0031】本発明のポリエステルの製造は、従来公知の任意の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えばポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸成分を共重合し、ゲルマニウム化合物として二酸化ゲルマニウムを添加する場合で説明する。テレフタル酸成分、イソフタル酸成分とエチレングリコールをエステル交換またはエステル化反応せしめ、次いで二酸化ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合反応せしめ、ゲルマニウム元素含有重合体を得る。次いで得られた重合体をその融点以下の温度において減圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重合反応せしめ、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の極限粘度 $[\eta]$ 、カルボキシル末端基を得る方法等を挙げること

ができる。

【0032】本発明のポリエステルを製造する際には、従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としては例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物等、着色防止剤としては例えばリン化合物等挙げることができる。

【0033】本発明において、ポリエステルA、ポリエステルBは、触媒、ジエチレングリコール量、カルボキシル末端基量は異なってもよい。ポリマを回収する場合は、(I)層に回収することが味特性の点で好ましい。

【0034】本発明の被覆ポリマの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する皮膜性、耐衝撃性、味特性の点で、5~50 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは8~45 μ m、より好ましくは10~40 μ mである。

【0035】さらに積層ポリマとしては、(I)層の厚みと(II)層の厚みの比として20:1~1:1(I:II)であることが味特性、耐衝撃性の点で好ましく、特に15:1~4:1(I:II)であることが耐衝撃性の点で好ましい。

【0036】また、本発明のポリマには加工性を向上させるために、平均粒子径0.1~10 μ mの無機粒子および/または有機粒子が0.01~10重量%含有させてもよいし、無粒子でもよい。但し、10 μ mを超える平均粒子径を有する粒子を使用するとポリマ層の欠陥が生じ易くなるので好ましくない。特に30 μ m以上の粒子を含有させると好ましくないために、押出時のフィルターとしては30 μ m以上の異物を激減できるものを使用することが好ましい。無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、ジビニルベンゼン類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0037】粒子は(I)層、(II)層のいずれに添加しても良いが、加工性向上のためには(II)層に粒子を添加することが好ましい。一方、(I)層にも回収などの点で特性を損ねない範囲で粒子を添加しても良い。

【0038】さらに、本発明の被覆ポリマを製造するにあたり、必要により可塑剤、帯電防止剤、耐候剤等の添加剤も適宜使用することができる。

【0039】また、(I)層にコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより接着性を向上させることはさらに特性を向上させる上で好ましい。その際、E値としては5~40が好ましく、さらに好ましくは10~25である。

【0040】本発明の金属体へのポリマ多層被覆方法としては溶融押出ラミネートであれば特に限定されないが、本発明の製造方法例について述べる。

【0041】ポリエステルAとしてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート($[\eta]$ =0.84、ジエチレングリコール0.7重量%、融点215℃、カルボキシル末端基:15当量/トン)とエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量29モル%、融点183℃、MFI:8g/10分(210℃、2160g))を重量比で95:5、ポリエステルBとしてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート($[\eta]$ =0.90、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基:14当量/トン)を二軸ペント式の別々の押出機(押出機の温度は融点+25℃((I)層側はポリエステルに対して融点+30℃)に設定)に供給し溶融し、しかる後にフィードブロック(275℃設定)にて2層に積層して口金から吐出後、(I)層が金属面になるように0.3mm程度の厚みの金属板に厚さ30 μ mのポリマラミネートを行う。その後直ちに水などにより常温付近まで冷却固化してポリマ多層被覆積層金属体を得る。また、ラミネート工程に防塵処理を施すとポリマの欠陥が生じ難くなるので好ましい。

【0042】本発明の金属体とは特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロムとして6.5~150mg/m²のクロム水和酸化物が好ましく、さらに、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真鍮などを設けてもよい。スズメッキの場合0.5~15g/m²、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8~20g/m²のメッキ量を有するものが好ましい。

【0043】本発明のポリマ多層被覆積層金属体は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面及び外面被覆用に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性、耐衝撃性を有するため好ましく使用することができる。特に、外面被覆用には着色した本発明ポリマを使用することができる。このため、ポリエステル層に着

色剤を配合することができ、着色剤としては白色系、赤色系などが好ましく使用され、酸化チタン、亜鉛華、無機または有機顔料などから選ばれた着色剤を5～60重量%、好ましくは15～50重量%添加することが望ましい。添加量が5重量%未満であると色調、白色性などの点で劣り好ましくない。必要に応じて、ピンキング剤、ブルーイング剤などを併用してもよい。

【0044】

【特性の測定法、評価法】なお特性は以下の方法により測定、評価した。

【0045】(1) ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR (13C-NMRスペクトル) によって測定した。

【0046】(2) ポリエステル中のゲルマニウム元素の含有量

蛍光X線測定によりポリエステル組成物中のゲルマニウム元素の含有量とピーク強度の検量線から定量した。

【0047】(3) ポリエステルの極限粘度
ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。なお、不溶ポリマは濾過して取り除いて測定した。

【0048】(4) ポリエステルの融点
ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0049】(5) ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量

ポリマの微粉末を2g採取しイオン交換水と共に耐圧容器に仕込み、120℃で60分間水抽出後、高感度ガスクロで定量しポリエステル中のアセトアルデヒド量を求めた。

【0050】(6) ポリエステル中のオリゴマ含有量
ポリマ100mgをオルソクロロフェノール1mlに溶解し、溶液を分別した後液体クロマトグラフ(Vari an社製モデル8500)で環状三量体を測定し、オリゴマ量とした。

【0051】(7) 耐衝撃性
100～350℃に加熱されたSnメッキしたブリキ金属板をポリマで被覆した後、しごき成形機(成形比(最大厚み/最小厚み)=3.0)で成形し、底成形等を行いDraw Iron ing缶を得た。

【0052】(炭酸飲料での耐衝撃性) 製缶後、220℃、10分の熱処理を行い、炭酸水を充填し0℃、48時間炭酸バブリングした。そして、缶底外面からポンチで各5箇所衝撃を与えた後内容物を除いて缶側内面をろうでマスキングし、カップ内に1%の食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけて電流値を読み取った。

【0053】A級: 0.1mA未満

B級: 0.1mA以上0.2mA未満

C級: 0.2mA以上0.5mA未満

D級: 0.5mA以上

【0054】(レトルト飲料での耐衝撃性) 製缶後、220℃10分の条件で空焼きを行い、空焼き後、20℃×30分のレトルト処理をし、市販のウーロン茶を充填し、30℃、24時間放置し、缶底外面からポンチで各5箇所衝撃を与えた後、内容物を除き缶側内面をろうでマスキングしてカップ内に1%食塩水を入れて、食塩水中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけて電流値を読み取った。

【0055】A級: 0.1mA未満

B級: 0.1mA以上0.2mA未満

C級: 0.2mA以上0.5mA以下

D級: 0.5mA以上

【0056】(9) 味特性

ポリマ(II)層側のみ香料水溶液(d-リモネン30ppm水溶液)に接するようにして(接触面積: 314cm²) 常温7日間放置した後、80℃で30分間窒素気流中で加熱し追い出される成分を、ガスクロマトグラフィーによりフィルム1gあたりのd-リモネンの吸着量を定量し味特性を評価した。

【0057】また、成形した金属缶に香料水溶液(d-リモネン20ppm水溶液)を入れ、密封後1ヶ月放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

【0058】A級: 臭気に変化が見られない

B級: 臭気にほとんど変化が見られない

C級: 臭気に変化が見られる

【0059】

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0060】実施例1

ポリエステルAとしてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.84$ 、ジエチレングリコール0.70重量%、融点215℃、カルボキシル末端基: 15当量/トン)とエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量29モル%、融点183℃、MF I: 8g/10分(210℃、2160g))を重量比で92:8、ポリエステルBとしてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基: 14当量/トン、平均粒子径4 μ mの酸化珪素粒子0.2重量%)を二軸ベント式の別々の押出機(押出機の温度は融点+25℃((I)層側はポリエステルAに対して融点+25℃)に設定)に供給し溶解し、しかる後にフィードブロックにて2層((I)層/(II)層=9/1、設定温度270℃)に積層して通常の口金から

吐出後、(I)層が接着面になるように約200℃に通電加熱された厚さ0.3mmの鋼板(Sn付着量が缶外面側2.8g/m²、缶内面側100mg/m²にクロメート処理を行ったブリキ鋼板)に押出ラミネートを行い(その際のニップ圧としては約80kg/cm、ラミネート速度50m/分)、直ちに水槽にて急冷した。かくして得られた2層積層被覆ポリマは、ポリエステル成分を溶剤に溶かし極限粘度を求めたところ0.78、オリゴマ含有量0.5重量%、アセトアルデヒド量18ppm、カルボキシル末端基22当量/トンであった。物性、及び金属板にラミネートし製缶した結果を表1に示す。表からわかるように、オレフィン-ビニルアルコール共重合体を適量含有する本発明のポリマ多層被覆金属積層体は特に耐衝撃性、味特性の両者に優れていた。

【0061】実施例2～実施例12

ポリオレフィンの量、種類、積層比、ポリエステルの種類、金属板の種類などを変更し実施例1と同様にして金属板に押出ラミネートした。結果を表1～表4に示した。

【0062】実施例2は、ポリエステルAとオレフィン-ビニルアルコール共重合体の量を重量比で80:20とし、オレフィン-ビニルアルコール共重合体をエチレン含有量44mol%、融点164℃、MFI:12g/10分(210℃、2160g)、ポリエステルBをポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点250℃、カルボキシル末端基:16当量/トン)とし、ラミネート速度を80m/分とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表1に示すとおり特に良好な特性が得られた。

【0063】実施例3は、ポリエステルAをイソフタル酸12mol%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.85$ 、ジエチレングリコール0.70重量%、融点227℃、カルボキシル末端基:14当量/トン)、ポリオレフィンを三井石油化学(株)製“アペル”6509(ノルボルネン系非晶ポリオレフィン、熱変形温度70℃[ASTM D-648、18.6kg/cm²])とし重量比で85:15、積層比、ポリエステルBの粒子処方を変更し、実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表1に示すとおり特に良好な特性が得られた。

【0064】実施例4は、ポリエステルAをイソフタル酸10mol%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量50ppm、 $[\eta]=0.72$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点235℃、カルボキシル末端基:20当量/トン)、ポリオレフィンを三井石油化学(株)製“アペル”6015(ノルボルネン系非晶ポリオレフィン、熱変形温度125℃[ASTM D-648、18.6kg/cm²])とし重量比で90:10、ポリエステルBの粒子処方を変更し、実施

例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0065】実施例5は、ポリエステルAのジエチレングリコール量を2.0重量%とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0066】実施例6は、ポリオレフィンを低密度ポリエチレン(密度0.918g/cm³、融点108℃、MFI:3g/10分(210℃、2160g))とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0067】実施例7は、ポリオレフィンをエチレン-ビニルアセテート(5%)コポリマー(密度0.926g/cm³、融点102℃、MFI:1g/10分(210℃、2160g))とし重量比を95:5、ポリエステルB、粒子処方を変更した以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表3に示すとおり良好な特性を得た。

【0068】実施例8は、ポリエステルAをイソフタル酸14mol%共重合ポリエチレンテレフタレート(アンチモン元素量200ppm、 $[\eta]=0.86$ 、ジエチレングリコール0.50重量%、融点223℃、カルボキシル末端基:11当量/トン)、ポリオレフィンをアイオノマー(エチレン-メタクリル酸共重合体Znタイプ:融点99℃、MFI:5g/10分(210℃、2160g))とし重量比90:10とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表3に示すとおり良好な特性を得た。

【0069】実施例9は、溶液重合のみを実施した $[\eta]=0.67$ のポリエステルA、溶液重合のみを実施した $[\eta]=0.68$ のポリエステルBとして、単軸押出機で280℃で押出した以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。得られた被覆ポリマはアセトアルデヒド量が多く、極限粘度も小さいために表3に示すとおり耐衝撃性、味特性がやや低下したが良好な特性が得られた。

【0070】実施例10は、積層比を1:2((I)層:(II)層)とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表4に示すように(II)層の積層比が大きいため耐衝撃性がやや低下したが良好な特性であった。

【0071】実施例11は、鋼板の種類をアルミニウムとし通電加熱を150℃、(I)層にチバガイギ製“イルガノックス”1010を0.05重量%添加した以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表4に示すように良好な特性が得られた。

【0072】実施例12は、下記のポリマ1を厚さ0.2mmのTFS鋼板の片面(成形時に缶内面側)に積層押出ラミし急冷後、再度200℃に通電加熱し、下記のポリマ2の白色ポリマを該鋼板の片面(成形時に缶外面

側)に押出ラミシ急冷した。さらに成形比1.2のDTR (Draw Thin Redraw) 成形を行った。その後、缶の耐衝撃性、味特性を調べたところ表4に示すように良好な特性を得ることができ、缶外面の白色性も良好であった。

【0073】 (ポリマ1)

ラミネート面 (27 μm) : イソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta] = 0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基: 25当量/トン) とエチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量29モル%) を重量比で92:8非ラミネート面 (3 μm) : イソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta] = 0.74$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基: 16当量/トン)

【0074】 (ポリマ2)

ラミネート面 (5 μm) : イソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta] = 0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基: 25当量/トン) とエチレン-ビニルアルコール共重合体 (エチレン含有量29モル%) を重量比で92:8非ラミネート面 (25 μm) : イソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta] = 0.74$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基: 16当量/トン) と二酸化チタン (平均粒子径0.3 μm) 70重量%含有ポリブチレンテレフタレート ($[\eta] = 0.75$ 、融点221℃) を重量比で1:2

【0075】 比較例1

(I) 層としてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリ

エチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量50ppm、 $[\eta] = 0.65$ 、ジエチレングリコール2.0重量%、融点211℃、アセトアルデヒド量37ppm、カルボキシル末端基41当量/トン)、(II) 層としてイソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート (ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta] = 0.64$ 、ジエチレングリコール1.20重量%、融点239℃、カルボキシル末端基39当量/トン、平均粒子径4 μm の酸化珪素粒子0.1重量%) を、押出温度を280℃として、実施例1と同様の方法にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表5に結果を示した。

【0076】 このポリマ多層被覆金属積層体は、ポリオレフィンを含有しておらず、アセトアルデヒド量が多いため特性が悪化した。

【0077】 比較例2

実施例1のポリオレフィン量を1重量%、ジエチレングリコール量を2.5重量%、 $[\eta] = 0.64$ とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表5に結果を示した。

【0078】 表からわかるように、ポリオレフィン含有量が不十分であり、耐衝撃性、味特性が低下してしまった。

【0079】 比較例3

ポリエステルAとポリオレフィンとして低密度ポリエチレン (密度0.918 g/cm^3 、融点108℃、MFI: 3 $\text{g}/10\text{分}$ (210℃、2160g)) を重量比40:60とした以外は比較例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表5に結果を示した。

【0080】 表からわかるように、ポリオレフィンの量が本発明外であり、味特性が大きく低下してしまった。

【0081】

【表1】

表1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルA 触媒種 (元素量ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:44) 80:20	PET/I ¹² Ge (42) 0.85 0.70 227 14 非晶 ポリオレフィン 85:15
	II 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルB 触媒種 (元素量ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μ m)	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET Ge (40) 0.90 0.89 250 16 — —	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 3.0
被 覆 材 質 特 性	厚み I/II (μ m) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μ g/g) 臭気変化	27/3 0.78 22 18 0.50 A/A 27 A	27/3 0.80 20 16 0.45 A/A 28 A	25/5 0.80 21 18 0.47 A/A 29 A	

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

Ge : ゲルマニウム

【表2】

表2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ 	ポリエステルA 触媒種 (元素量 ppm) Ge (50) [η] 0.72 DEG (重量%) 0.70 融点 (°C) 235 カルボキシル基量 (当量/トン) 20 ポリオレフィン 非晶 ポリオレフィン 90:10 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ¹⁰ Ge (40) 0.84 2.0 212 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 LDPE 92:8
	II 層 使 用 ポ リ マ 	ポリエステルB 触媒種 (元素量 ppm) Ge (40) [η] 0.75 DEG (重量%) 0.89 融点 (°C) 240 カルボキシル基量 (当量/トン) 14 粒子種、量 (重量%) — 平均粒子径 (μ m) —	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0
被 覆 材 質 特 性	厚み I/II (μ m) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μ g/g) 臭気変化	27/3 0.68 27 19 0.50 B/B 33 A	27/3 0.77 25 21 0.52 B/B 26 A	27/3 0.75 24 20 0.58 A/B 34 A

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

LDPE : 低密度ポリエチレン

Ge : ゲルマニウム

【表3】

表3

			実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ 	ポリエステルA 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVA (VA: 5%) 95:5	PET/I ¹⁴ Sb (200) 0.86 0.50 223 11 アイオノマー 90:10	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.67 0.70 215 40 EVOH (E: 29) 92:8
	II 層 使 用 ポ リ マ 	ポリエステルB 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μ m)	PET/I ³ Ge (40) 0.90 0.89 244 14 — —	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.68 0.89 241 42 SiO ₂ 0.2 4.0
被 覆 材 質 特 性	被 覆 材 質	厚み I/II (μ m) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μ g/g) 臭気変化	27/3 0.75 26 20 0.54 B/B 31 A	25/5 0.74 24 19 0.49 B/B 26 A	27/3 0.65 46 28 0.78 B/B 34 B

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

(数値は共重合成分のモル%)

EVA : エチレン-ビニルアセテート共重合体 () 内はビニルアセテート共重合量

Ge : ゲルマニウム

【表4】

表4

		実施例10	実施例11	実施例12
ボ リ マ 物 性	I 層 使 用 ボ リ マ	ポリエステルA 触媒種 (元素量 ppm) Ge (40) [η] 0.84 DEG (重量%) 0.70 融点 (°C) 215 カルボキシル基量 (当量/トン) 15 ポリオレフィン EVOH (E:29) 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン) 92:8	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8
	II 層 使 用 ボ リ マ	ポリエステルB 触媒種 (元素量 ppm) Ge (40) [η] 0.90 DEG (重量%) 0.89 融点 (°C) 240 カルボキシル基量 (当量/トン) 14 粒子種、量 (重量%) SiO ₂ 0.2 平均粒子径 (μ m) 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.74 0.89 240 16 — —
被 覆 材 質 特 性	厚み I/II (μ m) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μ g/g) 臭気変化	10/20 0.80 20 17 0.48 A/B 20 A	27/3 0.79 19 17 0.48 A/A 27 A	27/3 0.72 29 19 0.68 A/A 29 A

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

Ge : ゲルマニウム

【表5】

表5

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	
ポ リ マ 物 性	I 層 使用 ポリ マ	ポリエステルA 触媒種 (元素量ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (℃) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ^{17.5} Ge (50) 0.65 2.0 211 41 — —	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.70 2.50 210 19 EVOH (E:29) 99:1	PET/I ^{17.5} Ge (50) 0.65 2.0 211 41 LDPE 40:60
	II 層 使用 ポリ マ	ポリエステルB 触媒種 (元素量ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (℃) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μm)	PET/I ⁵ Ge (42) 0.64 1.20 238 39 SiO ₂ 0.1 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.70 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET Ge (50) 0.65 2.0 255 42 — —
被 覆 ポ リ マ 特 性	厚み I/II (μm) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μg/g) 臭気変化	27/3 0.61 44 31 0.89 D/D 29 B	27/3 0.66 25 21 0.56 C/C 28 A	27/3 0.62 47 32 0.88 C/B 59 C	

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

LDPE : 低密度ポリエチレン

Ge : ゲルマニウム

【0082】

【発明の効果】本発明のポリマ多層被覆金属積層体金属板は缶などに成形した際、耐衝撃性、味特性に優れてお

り、特に空焼き、レトルトなどの熱処理後も優れた耐衝撃性を有しており、成形加工によって製造される金属缶に好適に使用することができる。